

硫化鑛製錬に関する基礎的研究(第13報) : 固態三硫化アンチモンの水素に依る還元平衡に就いて

著者	須藤 欽吾
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	8
号	1
ページ	117-122
発行年	1952-09-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/32127

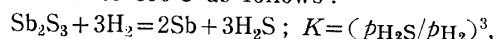
硫化鑛製錬に関する基礎的研究(第13報)

固態三硫化アンチモンの水素に依る還元平衡に就いて

須 藤 欽 吾*

Fundamental Researches on Smelting of Sulphide Ores. (XIII) On the Equilibrium in the Reduction of Solid Antimony Trisulphide by Hydrogen. By Kingo SUDO.

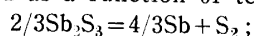
Measurements of the equilibrium in the reduction of solid antimony trisulphide by hydrogen were carried out by the flow method. The effect of temperature on the equilibrium constant and the standard free energy change for the reaction were determined in the experimental temperature range from 294° to 390°C as follows:



$$\log K = -\frac{10,893}{T} + 11.960,$$

$$\Delta F^\circ = 49,820 - 54.71T.$$

By combining these equations with the known ones for hydrogen sulphide gas, the dissociation pressure and the standard free energy change in the dissociation of solid antimony trisulphide were expressed as a function of temperature by the following equations:



$$\log p_{\text{S}_2} = -\frac{16,648}{T} + 13.074,$$

$$\Delta F^\circ = 76,150 - 59.80T.$$

Using these results and other thermodynamical values, the heat change and the standard free energy change of formation of solid antimony trisulphide were estimated to be -68,140 and -58,350 cal respectively. And comparing these values with the published ones, some theoretical considerations were made.

(Received Jun. 7, 1952)

1. 緒 言

アンチモンの原鑛として最も主要なものは輝安鑛即ち硫化鑛である。従つてこれの製錬反應を論ずるに際し、硫化アンチモンの中で高温で安定である三硫化アンチモンの熱力學的數値が重要な役割を演ずる。この熱力學的數値計算の基礎を與える三硫化アンチモンの水素還元平衡に就いては先づ Pélabon¹⁾ が靜的方法で測定を行つて以來、Jellinek 及び Zakowski²⁾ 並びに Britzke 及び Kapustinsky³⁾ 等が流動法によつて測定を行つてゐる。これらの結果は第2圖に見る如くである。然し三硫化アンチモンの融點が 546°C であるから、彼等の測定値の中で液底體を考慮せずに熱力學的數値計算の基礎として採用出来るのはこの溫度以下のもののみである。Kelley⁴⁾ はこの點を考慮に入れ、Pélabon の二測定値並びに Jellinek 等及び Britzke 等の各一測定値を採用して數値計算を行はんとした。然しながら Guinchant 及び Chrétien⁵⁾ が常溫下熱量計によりて測定して得た三硫化アンチモンの生成熱 38,200 cal を採用して熱力學的に高温に於ける數値を算出した結果 Pélabon の二測定値が採用出来ぬことを知り、殘る二測定値より、然も極く接近せる二溫度に於ける測定値より固態三硫化アンチモンの水素還元平衡に関する熱力學的數値を算出してゐる。勿論 Pélabon の測定値中低温に於けるものに就いては性質類似の三硫化蒼鉛の水素還元平衡に関する前報⁶⁾ で述べた處からも桁外れの値を示してゐる可能性が考えられるので Kelley の上記處理は妥當なものと見做されよう。然し殘りの二測定値とてその溫度が三硫化アンチモン

選鑛製錬研究所報告 第136號

* 東北大學選鑛製錬研究所

1) Pélabon, H.: Ann. Chim. Phys. (7) 25 (1902), 365.

2) Jellinek, K., J. Zakowski: Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 1.

3) Britzke, E. V., A. F. Kapustinsky: ibid. 205 (1932), 171.

4) Kelley, K. K.: Bur. Mines, Bull. 406 (1937), 25.

5) Guinchant, J. M., P. Chrétien: Compt. rend. 138 (1904), 1269.

6) 須藤欽吾: 選研彙, 8 (1952), 101.

の融點に近いから、前報⁶⁾にて述べたように誤差が入り易いことより再検討を要する問題と考えられる。従つて筆者は前報三硫化砒の水素還元の場合と同一の考えのもとに流動法を採用して実験を行つたので以下に報告する。

2. 実験試料

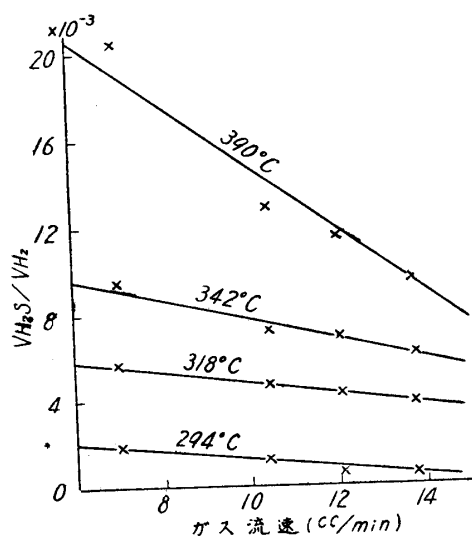
Jellinek 等の濕式調製法に倣つて市販化學用吐酒石粉末を純鹽酸に溶かし、硫化水素ガスを通じて硫化物を沈澱せしめた後空氣酸化を除きつゝ硫化水素含有鹽酸溶液で洗ひ、脱水は炭酸ガス氣流中約 200°C にて行つた。かくして得た硫化アンチモン粉末はその昇華壓の大きいことよりこれを更に石英ボートに盛り石英製反應管内に装入し 6.97cc/min の水素氣流下 200°C に 1 時間保つて過剰の硫黄及び残留鹽素の除去を行つて後實驗試料とした。これの硫黄含量は重量分析の結果 25.3% であつた。

3. 實驗裝置及び方法

第 1 報⁷⁾ に記した裝置を使用し、試料は上記のものを毎回約 1.5g 宛透明石英ボートに盛り反應管に装入した。實驗方法は第 1 報及び第 12 報⁶⁾ に述べた通りである。

4. 實驗結果

固態三硫化アンチモンの水素還元に伴り生成アンチモンと水素ガスとが相互作用してスチビン (SbH_3) なるガスを生ずることが考えられるが、このものは約 200°C にて分解すると言ふのでこの分解温度以上の 294, 318, 342 及び 390°C の四温度に就いて實驗を行つた。即ち恒温下水素ガスの流速を 13.71, 12.04, 10.37 及び 6.97cc/min と變じ、生成ガスの分析により $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ の比を求めた結果は第 1 表に擧げた通りである。これらの測定値を横軸に水素ガスの流速、縦軸に $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ の比を取つて圖示すれば第 1 圖の如くで、各温度毎に測定値が一直線上に並ぶことが



第 1 圖 Sb_2S_3 の水素還元における $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ とガス流速の関係

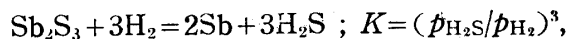
第 1 表 種々の温度、ガス流速下に於ける Sb_2S_3 水素還元平衡の實測値 ($V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2} \times 10^4$)

温度 (°C)	ガス流速 (cc/min)				
	13.71	12.04	10.37	6.97	0
294	4.84	4.96	12.5	19.5	35.9*
318	38.4	42.8	44.7	56.2	73.5*
342	60.6	67.3	70.8	94.4	127 *
390	94.0	114	128	208	311 *

* 外挿して求めた値

知られる。この際高温になる程生成硫化水素量が増大し本實驗方法の如きガス分析法では測定が困難となつて来る爲結果も他の硫化水素の生成量が少ない場合程直線上に載つて來てゐない。各温度毎に兩者の關係を表わす直線式を求め、これを流速 0 なる點迄外挿して $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ を算出し、この値をその温度に於ける平衡恒数 K_p と考えその値を第 1 表の右端の欄に擧げてあ

る。この K_p の對數値を求めると第 2 表に示す通りで、今この値の温度變化を知る爲に $\log K_p$ の値を縦軸、 $1/T$ を横軸にして圖示すれば第 2 圖の如くである。比較の爲これ迄に測定された文献上の點も併記してある。筆者の測定値はこれ迄のものと相當大きな差があるが一直線上に並んでゐる。従つて $K = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})^3 = K_p^3$ なる如く平衡恒数 K を選べば次の式が得られる。



$$\log K = -\frac{10,893}{T} + 11.960 \dots \dots \dots (13-1)$$

7) 須藤欽吾：日鑛，66 (1950)，267。

第2表 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{S}$,

$$K = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})^3 = K_p^3$$

温度(°C)	294	318	342	390
絶対温度	567	591	615	663
$1/T \times 10^4$	17.64	16.92	15.08	15.08
$K_p \times 10^3$	3.59	7.35	12.7	31.1
$-\log K_p$	2.445	2.134	1.896	1.507
$-\log K$	(exp.)	7.335	6.402	5.688
	(13.1)	7.255	6.471	5.752
	(13.6)	7.259	6.467	5.746

この式より各実験温度に於ける $\log K$ の値を算出した結果は第2表に示してある。略實測値として一致してゐる。

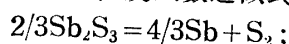
上記式よりこの還元反応に伴ふ標準遊離エネルギー変化の温度函数近似式を求めると次の通りである。

$$\Delta F^\circ = 49,820 - 54.71T \dots (13.2)$$

5. 三硫化アンチモンの解離圧

A) 上に述べた固態三硫化アンチモンの水素

ガスによる還元平衡恒数の温度変化に関する実験式(13.1)と第1報⁷⁾に記した硫化水素ガス生成反応平衡恒数に関する式(1.2)と組合せる事により、温度区間 294~390°C に於ける固態三硫化アンチモンの解離圧の温度函数近似式を求めると次の如くである。



$$\log p_{\text{S}_2} = -\frac{16,648}{T} + 13.074 \dots (13.3)$$

この式より各実験温度に於ける $\log p_{\text{S}_2}$ の値を算出した結果は第3表(I)に示してある。

又この近似式より三硫化アンチモンの解離反応に伴ふ標準遊離エネルギー変化の温度函数近似式を求めると次の通りである。

$$\Delta F^\circ = 76,150 - 59.80T \dots (13.4)$$

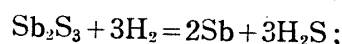
B) 硫化水素ガスの解離平衡恒数の精確な温度函数式(1.5)⁷⁾より各実験温度に於ける $\log D_{\text{H}_2\text{S}}$ の値を算出し、これと本実験にて得た $\log K$ の値と組合せて $\log p_{\text{S}_2}$ の値を計算したものは第3表(II)に示してある。

C) 熱力學的計算 本試験に於いて対象とした固態三硫化アンチモンの水素還元反応に關與する諸物質の比熱の温度函数式は Kelley⁸⁾により次の如く與えられてゐる。

$$\text{Sb}: C_p = 5.51 + 1.78 \times 10^{-3}T, (273 \sim 903.1^\circ\text{K})$$

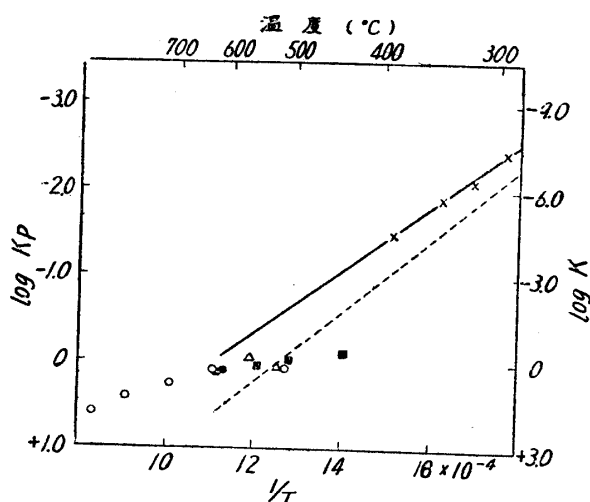
$$\text{Sb}_2\text{S}_3: C_p = 24.2 + 13.2 \times 10^{-3}T, (273 \sim 821^\circ\text{K})$$

水素, 硫化水素の比熱に就いては第2報⁹⁾に挙げた温度函数式を採用すると結局次式が得られる。



$$\Delta C_p = -11.59 - 2.11 \times 10^{-3}T,$$

$$\Delta H = \Delta H_0 - 11.59T - 1.06 \times 10^{-3}T^2,$$



第2圖 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{S}$
 $K = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})^3 = (K_p)^3$

■ Pélabon.
 △ Jellinek, Zakowski.
 ○ Britzke, Kapustinsky.
 ... Kelley.
 -x- 筆者.

第3表 $2/3\text{Sb}_2\text{S}_3 = 4/3\text{Sb} + \text{S}_2$.

温度(°C)	294	318	342	390
$-\log K$	7.335	6.402	5.688	4.521
$-\log D_{\text{H}_2\text{S}}$	11.412	10.752	10.147	9.060
$-\log p_{\text{S}_2}$	(I)	16.293	15.094	13.996
	(II)	16.302	15.020	13.939
	(III)	16.251	15.063	13.976
				12.031
				12.074
				12.035

8) Kelley, K. K.: Bur. Mines, Bull. 371 (1934), 59.

9) 須藤欽吾: 日鑛, 66 (1950), 270.

$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 + 26.69T \log T + 1.06 \times 10^{-3} T^2 + IT$$

$$= -4.574T \log K.$$

最後の式に本実験にて得られた $\log K$ の實測値を代入して Σ 法により, $\Delta H_0 = 57,290$ 及び $I = -141.96$ が算出され, 上記の式は次の如くなる.

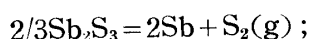
$$\Delta H = 57,290 - 11.59T - 1.06 \times 10^{-3} T^2, \dots (13.5)$$

$$\Delta F^\circ = 57,290 + 26.69T \log T + 1.06 \times 10^{-3} T^2 - 141.96T \dots (13.6)$$

この式より本報の各實驗溫度に於ける $\log K$ の値を求めた結果は第2表に示してある.

第2表に見る如く三方法にて求めた $\log K$ の値は略一致してゐることより, (13.1) の實驗式で大體 $\log K$ の溫度變化が表わされてゐることが窺われる.

次に固態三硫化アンチモンの解離反應に就いては前記水素還元平衡に對する式 (13.6) と硫化水素生成反應に關する式 (1.9)⁷⁾ とを組合せて次式が得られる.



$$\Delta F^\circ = 77,004 + 2.38T \log T + 2.772 \times 10^{-3} T^2 - 69.62T \dots (13.7)$$

$$= -4.574T \log p_{\text{S}_2}$$

この式より各實驗溫度に於ける $\log p_{\text{S}_2}$ を求めた結果は第3表に(III) 擧げてある.

第3表に見るように既記三法にて求めた $\log p_{\text{S}_2}$ の値は各實驗溫度に於いて大體一致してゐる. 従つて固態三硫化アンチモンの解離壓の溫度變化は前記近似式 (13.3) で表わされることが分る.

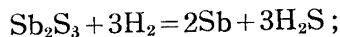
この關係を $\log p_{\text{S}_2}$ を縦軸, $1/T$ を横軸に取つて圖示すれば第3圖の如くなり, 兩者の直線的關係が良く理解される. 同圖中にはこれ迄の測定

値も示し, 更に参考の意味で Hsiao 及び Schlechten¹⁰⁾ が最近低壓に於ける恒溫減量速度測定實驗を行つて求めた三硫化アンチモンの「見掛け蒸氣壓」も併記してある.

6. 三硫化アンチモンの生成熱及び生成遊離エネルギーに関する考察

前項に述べた固態三硫化アンチモンの水素還元平衡測定結果より導いた熱力學的數値より常溫に於ける三硫化アンチモンの生成熱及び生成遊離エネルギーを求めると次の如くである.

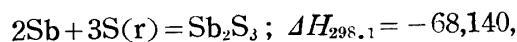
アンチモン及び三硫化アンチモンには常溫迄變態が認められてゐないから高溫で求めた上式を外挿し得る. 従つて (13.5), (13.6) 兩式より次の値が得られる.



$$\Delta H_{298.1} = 53,742, \dots (13.8)$$

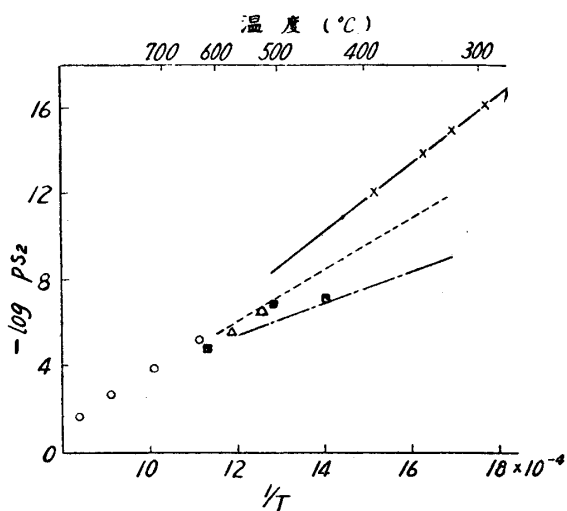
$$\Delta F^\circ_{298.1} = 34,757. \dots (13.9)$$

これらの値と硫化水素生成に關する値とより次の結果が得られる.



$$\Delta F^\circ_{298.1} = -58,350.$$

三硫化アンチモンの生成熱としては第4表の値が擧げられてゐる. 同表中の Jellinek等²⁾ 並びに Britzke等³⁾ の値は彼等の實測値が三硫化アンチモンの融點以上のものを多く含むから液底體



第3圖 $2/3\text{Sb}_2\text{S}_3 = 4/3\text{Sb} + \text{S}_2$,

■ Pélabon.

△ Jellinek, Zakowski.

○ Britzke, Kapustinsky.

... Kelley.

-x- 筆者.

--- Hsia, Schlechten.

(Sb_2S_3 の見掛け蒸氣壓)

10) Hsiao, C. M., A. W. Schlechten: J. Metals, 4 (1952), 65.

の考慮なくして算出したことに無理があろう。Richards,¹¹⁾ 澤村¹²⁾ 並びに Baukloh¹³⁾ の採用してゐる數値は Berthelot が古く濕潤赤色硫化アンチモンに就き得た $-34,400$ に近いから眞の生成熱を示してゐないと考えられる。次に Kelley,⁴⁾ Lange,¹⁴⁾ Perry¹⁵⁾ 及び河上¹⁶⁾ の採用してゐる

第4表 Sb_2S_3 の生成熱

$-\Delta H_{298.1}$ (Kcal)	著者
34.4	J. W. Richards.
38.2	J. M. Guinchant, P. Chrétien ; K. K. Kelley, J. H. Perry ; W. Lange.
30.75	K. Jellinek, J. Zakowski.
42.50	E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky.
35.8	澤村 宏.
38.3	河上益夫.
35.7	W. Baukloh.
68.14	筆者.

る値は Landolt の表にも記されてゐる Guinchant 等⁵⁾ の熱量計によつて測つたものである。然るに本實驗にて採用したような方法で調製した三硫化アンチモンは、沈澱の儘での橙黄色無定形のものから天然産輝蒼鉛礦に相當する灰黑色斜方晶結晶に屬するものとなつてゐるから常溫の値と差異が考えられる。

又生成遊離エネルギーに就いても從來擧げられてゐる値は第5表に示す通りである。Lange,¹⁴⁾ Perry¹⁵⁾ 並びに石川¹⁷⁾ の擧げてゐる値は何れも Kelley の算出したものと殆んど相等しいがこれに對しては前記のような誤差入來の危険を含んでゐる。

更に筆者の求めた値にしても測定方法としての流動法の可否及び採用した比熱の溫度函數式に關して問題があらうから今後より適切な方法で測定を行つて再検討すべきものと考えられる。

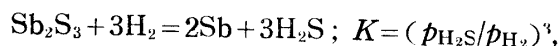
第5表 Sb_2S_3 の生成標準遊離エネルギー變化

$-\Delta F_{298.1}^\circ$ (Kcal)	著者
36.930	K. K. Kelley ; W. Lange.
36.90	J. H. Perry.
35.70	石川總雄.
58.35	筆者.

7. 總 括

硫化アンチモン製鍊反應究明上最も重要な三硫化アンチモンに關する熱力學的數値を求めん爲その水素還元平衡の測定を行つた。

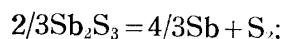
實驗室的に調製した三硫化アンチモンの水素還元平衡の測定をこれ迄のように流動法を採用して溫度區間 $294 \sim 320^\circ\text{C}$ に亙り行つた結果より、この反應の平衡恒數及び標準遊離エネルギー變化の溫度變化は次の實驗式で示されることを知つた。



$$\log K = -\frac{10,893}{T} + 11.960,$$

$$\Delta F^\circ = 49,820 - 54.71T.$$

これらの式と硫化水素生成反應に關する式と組合せることにより固態三硫化アンチモンの解離壓及びそれに伴ふ標準遊離エネルギー變化の溫度函數近似式を求めた結果は次の如くである。



$$\log p_{\text{S}_2} = -\frac{16,648}{T} + 13.074,$$

$$\Delta F^\circ = 76,150 - 59.80T.$$

- 11) Richards, J. W.: Metallurgical Calculations, (1918), 95.
- 12) 澤村宏: 理論鐵冶金學, 上卷 (1948), 118.
- 13) Baukloh, W.: Die Phys.-Chem. Grundlage d. Metallurgie, (1949), 276.
- 14) Lange, W.: Die thermodynam. Eigenschaften d. Metalloxyde, (1949), 106.
- 15) Perry, J. H.: Chemical Engineers' Handbook, 3rd Ed. (1950), 74.
- 16) 河上益夫: 金屬理化學, 上卷 (1946), 169.
- 17) 石川總雄: 化學熱力學概論, (1950), 245.

更に本實驗結果より求めた固態三硫化アンチモンの水素還元平衡に關する熱力學的精密溫度函數式を常溫迄外挿して得た數値と硫化水素生成反應に關する數値とより固態三硫化アンチモンの生成熱及び生成標準遊離エネルギー變化を算出し從來擧げられてゐるものと比較し二、三の考察を行つた。

本研究遂行に當り終始御指導を賜りました石原所長並びに御鞭撻をいただきました小野，龜田兩教授に深甚なる謝意を表はす。又實驗に従事された山岸昭夫君の勞を謝す。